

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-323733

(P2000-323733A)

(43) 公開日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

キーワード\* (参考)

E 5 F 0 5 1

審査請求 有 請求項の数19 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-57481 (P2000-57481)

(22) 出願日 平成12年3月2日 (2000. 3. 2)

(31) 優先権主張番号 特願平11-58768

(32) 優先日 平成11年3月5日 (1999. 3. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 根上 卓之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 橋本 泰宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100095555

弁理士 池内 寛幸 (外1名)

最終頁に続く

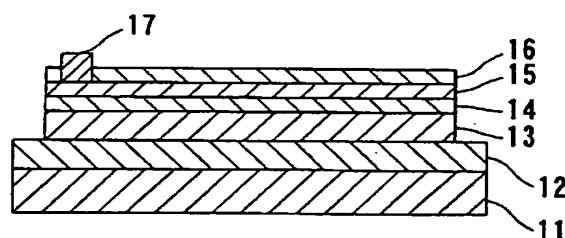
(54) 【発明の名称】 太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 半導体層の電子親和力、禁制帯幅および材料を好適に組み合わせることによって、変換効率が高い太陽電池を提供する。

【解決手段】 基板11と、基板11上に順次積層された下部電極膜12、p形の半導体層13 (第2の半導体層)、n形の半導体層14 (第1の半導体層)、上部電極膜15および反射防止膜16と、上部電極膜15上に形成された取り出し電極17とを含む。半導体層13はCdを含まず、半導体層14は光吸収層であり、半導体層14の禁制帯幅 $E_{g1}$ と半導体層13の禁制帯幅 $E_{g2}$ とが、 $E_{g1} > E_{g2}$ の関係を満たし、半導体層14の電子親和力 $\chi_1$  (eV) と半導体層13の電子親和力 $\chi_2$  (eV) とが、 $0 \leq (\chi_2 - \chi_1) < 0.5$ の関係を満たす。

10



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 n形である第1の半導体層とp形である第2の半導体層とを含み、前記第1の半導体層と前記第2の半導体層とがpn接合を形成している太陽電池であって、

前記第1の半導体層はCdを含まず、

前記第2の半導体層は光吸収層であり、

前記第1の半導体層の禁制帯幅 $E_{g1}$ と前記第2の半導体層の禁制帯幅 $E_{g2}$ とが、 $E_{g1} > E_{g2}$ の関係を満たし、

前記第1の半導体層の電子親和力 $\chi_1$ (eV)と前記第2の半導体層の電子親和力 $\chi_2$ (eV)とが、 $0 \leq (\chi_2 - \chi_1) < 0.5$ の関係を満たすことを特徴とする太陽電池。

【請求項2】 前記第1の半導体層が、前記第2の半導体層よりも光入射側に形成されている請求項1に記載の太陽電池。

【請求項3】 前記第1の半導体層と前記第2の半導体層との間に、第3の半導体層をさらに備え、前記第3の半導体層の禁制帯幅 $E_{g3}$ と前記禁制帯幅 $E_{g2}$ とが、 $E_{g3} > E_{g2}$ の関係を満たす請求項1または2に記載の太陽電池。

【請求項4】 前記第3の半導体層が、n形半導体または高抵抗半導体のいずれかからなる請求項3に記載の太陽電池。

【請求項5】 前記第3の半導体層の電子親和力 $\chi_3$ (eV)と前記電子親和力 $\chi_2$ とが、 $(\chi_2 - \chi_3) \geq 0.5$ の関係を満たし、前記第3の半導体層の膜厚が50nm以下である請求項3に記載の太陽電池。

【請求項6】 前記第3の半導体層が、ZnおよびIIIb族元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む酸化物、あるいはZnおよびIIIb族元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含むカルコゲン化合物である請求項5に記載の太陽電池。

【請求項7】 前記第1の半導体層と前記第2の半導体層との間に、絶縁層をさらに備え、前記絶縁層の禁制帯幅 $E_{gins}$ と前記禁制帯幅 $E_{g2}$ とが、 $E_{gins} > E_{g2}$ の関係を満たす請求項1または2に記載の太陽電池。

【請求項8】 前記絶縁層の電子親和力 $\chi_{ins}$ (eV)と前記電子親和力 $\chi_2$ とが、 $(\chi_2 - \chi_{ins}) \geq 0.5$ の関係を満たし、前記絶縁層の膜厚が50nm以下である請求項7に記載の太陽電池。

【請求項9】 前記絶縁層が、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $MgF_2$ および $MgO$ から選ばれる少なくとも一つの絶縁物からなる請求項8に記載の太陽電池。

【請求項10】 前記第2の半導体層が、前記第1の半

導体層側の表面に、n形半導体層または高抵抗半導体層をさらに備える請求項1または2に記載の太陽電池。

【請求項11】 前記第2の半導体層が、Ib族元素、IIIb族元素およびVIb族元素を含む化合物半導体層である請求項1ないし10のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項12】 前記第1の半導体層が、Znを含む化合物からなる請求項1ないし11のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項13】 前記化合物が、ZnとIIa族元素とを含む酸化物、またはZnとIIa族元素とを含むカルコゲン化合物である請求項12に記載の太陽電池。

【請求項14】 前記化合物が、一般式 $Zn_xA_{1-x}O$ （ただし、元素AはBe、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < X < 1$ である）で表される酸化物を主成分とする請求項12に記載の太陽電池。

【請求項15】 前記元素AがMgであり、前記Xが $0 < X < 0.5$ の関係を満たす請求項14に記載の太陽電池。

【請求項16】 前記化合物が、ZnとIIIb族元素とを含む酸化物、あるいはZnとIIIb族元素とを含むカルコゲン化合物である請求項12に記載の太陽電池。

【請求項17】 前記化合物が、一般式 $Zn_yB_{1-y}O_{2y}$ （ただし、元素BはAl、GaおよびInから選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < Y < 1$ である。）で表される酸化物を主成分とする請求項12に記載の太陽電池。

【請求項18】 p形の光吸収層と前記光吸収層に積層されたn形の半導体層とを備える太陽電池であって、前記半導体層が、一般式 $Zn_zC_{1-z}O$ （ただし、元素CはBe、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < Z < 1$ である。）で表される酸化物を主成分とすることを特徴とする太陽電池。

【請求項19】 前記元素CがMgであり、前記Zが $0 < Z < 0.5$ の関係を満たす請求項18に記載の太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池に関し、特にたとえば、Ib族とIIIb族とVIb族とを含む化合物半導体層を光吸収層とする太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】Ib族元素、IIIb族元素およびVIb族元素からなる化合物半導体薄膜（カルコパイライト構造半導体薄膜）である $CuInSe_2$ 膜（以下、CIS膜という場合がある）あるいは $Cu(In, Ga)Se_2$ 膜（以下、CIGS膜という場合がある）を光吸収層に用いた薄膜太陽電池は、高いエネルギー変換効率を示し、光照射等による効率の劣化がないため、注目されている。

【0003】太陽電池では、理論的に、光吸収層の禁制帯幅が1.4 eV～1.5 eVの範囲内であるときに、最も高い変換効率が得られるとされている。CI GS膜を用いた太陽電池の場合は、GaとInの比率を変えることによって禁制帯幅を制御することが可能であり、 $Ga/(In+Ga)$ の原子数比が0.5～0.8のときに、禁制帯幅が1.4 eV～1.5 eVとなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現在のCI GS太陽電池では、CI GS膜の禁制帯幅が1.2 eV～1.3 eVの範囲（これは、 $Ga/(In+Ga)$ の原子数比が0.2～0.3であるCI GS膜に対応する）で最も高い変換効率が得られる。現在のCI GS太陽電池では、Ga濃度を増加させてCI GS膜の禁制帯幅を広げても、理論とは逆に変換効率が低下するという問題がある。

【0005】また、現在報告されている高変換効率のCI GS太陽電池は、窓層であるCdS膜と光吸収層であるCI GS膜とのヘテロ接合を備える。一方、近年、環境汚染等の観点からCdSを用いないCI GS太陽電池が注目されており、CdSの代わりに窓層としてZnO系半導体を用いるCI GS太陽電池が幾つか報告されている。しかしながら、変換効率はCdS膜を用いた場合よりも低いという問題がある。ZnO系半導体を窓層に用いた場合には、特に、開放電圧が低い値となる。

【0006】上記問題を解決するため、本発明は、pn接合を形成する半導体層がCdS膜を含まず、かつ高効率である太陽電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の第1の太陽電池は、n形である第1の半導体層とp形である第2の半導体層とを含み、前記第1の半導体層と前記第2の半導体層とがpn接合を形成している太陽電池であって、前記第1の半導体層はCdを含まず、前記第2の半導体層は光吸収層であり、前記第1の半導体層の禁制帯幅 $E_{g1}$ と前記第2の半導体層の禁制帯幅 $E_{g2}$ とが、 $E_{g1} > E_{g2}$ の関係を満たし、前記第1の半導体層の電子親和力 $\chi_1$ (eV)と前記第2の半導体層の電子親和力 $\chi_2$ (eV)とが、 $0 \leq (\chi_2 - \chi_1) < 0.5$ の関係を満たすことを特徴とする。上記構成によれば、pn接合を形成する半導体層がCdSを含まず、かつ高効率である太陽電池が得られる。

【0008】上記第1の太陽電池では、前記第1の半導体層が、前記第2の半導体層よりも光入射側に形成されていることが好ましい。上記構成によれば、入射光の損失を少なくできる。

【0009】上記第1の太陽電池では、前記第1の半導体層と前記第2の半導体層との間に、第3の半導体層をさらに備え、前記第3の半導体層の禁制帯幅 $E_{g3}$ と前記禁制帯幅 $E_{g2}$ とが、 $E_{g3} > E_{g2}$ の関係を満たすこと

が好ましい。上記構成によって、特に高効率である太陽電池が得られる。

【0010】上記第1の太陽電池では、前記第3の半導体層が、n形半導体または高抵抗半導体のいずれかからなることが好ましい。上記構成によって、前記第1の半導体層の形成過程における前記第2の半導体層へのダメージを低減でき、かつ良好なpn接合を提供できることから、高い変換効率の太陽電池が得られる。

【0011】上記第1の太陽電池では、前記第3の半導体層の電子親和力 $\chi_3$ (eV)と前記電子親和力 $\chi_2$ とが、 $(\chi_2 - \chi_3) \geq 0.5$ の関係を満たし、前記第3の半導体層の膜厚が50 nm以下であることが好ましい。上記構成によって、第3の半導体層をトンネルしてキャリアが輸送されるため、変換効率が高い太陽電池が得られる。

【0012】上記第1の太陽電池では、前記第3の半導体層が、ZnおよびIIb族元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む酸化物、あるいはZnおよびIIb族元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含むカルコゲン化合物であることが好ましい。

【0013】上記第1の太陽電池では、前記第1の半導体層と前記第2の半導体層との間に、絶縁層をさらに備え、前記絶縁層の禁制帯幅 $E_{gins}$ と前記禁制帯幅 $E_{g2}$ とが、 $E_{gins} > E_{g2}$ の関係を満たすことが好ましい。上記構成によって、特に高効率である太陽電池が得られる。

【0014】上記第1の太陽電池では、前記絶縁層の電子親和力 $\chi_{ins}$ (eV)と前記電子親和力 $\chi_2$ とが、 $(\chi_2 - \chi_{ins}) \geq 0.5$ の関係を満たし、前記絶縁層の膜厚が50 nm以下であることが好ましい。上記構成によって、絶縁層をトンネルしてキャリアが輸送されるため、変換効率が高い太陽電池が得られる。

【0015】上記第1の太陽電池では、前記絶縁層が、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $MgF_2$ およびMgOから選ばれる少なくとも一つの絶縁物からなることが好ましい。

【0016】また、上記第1の半導体層では、前記第2の半導体層は、前記第1の半導体層側の表面に、n形半導体層または高抵抗半導体層をさらに備えることが好ましい。上記構成によって、前記第2の半導体層の中にpn接合が形成され、接合界面の欠陥密度が低減できることから、高い変換効率の太陽電池が得られる。

【0017】また、上記第1の太陽電池では、前記第2の半導体層が、Ib族元素、IIb族元素およびVIb族元素を含む化合物半導体層であることが好ましい。上記構成によって、光劣化が少ないカルコパイライト構造化合物半導体を光吸収層とする太陽電池が得られる。

【0018】また、上記第1の太陽電池では、前記第1の半導体層が、Znを含む化合物からなることが好ましい。上記構成によって、pn接合を形成する半導体層が

CdSを含まず、かつ特に変換効率が高い太陽電池が得られる。

【0019】また、上記第1の太陽電池では、前記化合物が、ZnとIIa族元素とを含む酸化物、あるいはZnとIIa族元素とを含むカルコゲン化合物であることが好ましい。

【0020】また、上記第1の太陽電池では、前記化合物が、一般式 $Zn_{1-x}A_xO$ （ただし、元素AはBe、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < x < 1$ である。）で表される酸化物を主成分とすることが好ましい。上記構成によって、第2の半導体層に応じて元素AおよびXを変化させることによって、第1の半導体層の電子親和力を変化させることができ、変換効率が特に高い太陽電池が得られる。

【0021】また、上記第1の太陽電池では、前記元素AがMgであり、前記Xが $0 < x < 0.5$ の関係を満たすことが好ましい。これによって、特性がさらに高い太陽電池が得られる。

【0022】また、上記第1の太陽電池では、前記化合物が、ZnとIIIb族元素とを含む酸化物、あるいはZnとIIIb族元素とを含むカルコゲン化合物であることが好ましい。上記構成によって、pn接合を形成する半導体層がCdSを含まず、かつ特に変換効率が高い太陽電池が得られる。

【0023】また、上記第1の太陽電池では、前記化合物が、一般式 $Zn_{1-y}B_yO_{1.2y}$ （ただし、元素BはAl、GaおよびInから選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < y < 1$ である。）で表される酸化物を主成分とすることが好ましい。上記構成によって、第2の半導体層に応じて元素BおよびYを変化させることによって、第1の半導体層の電子親和力を変化させることができ、変換効率が特に高い太陽電池が得られる。

【0024】本発明の第2の太陽電池は、p形の光吸収層と前記光吸収層に積層されたn形の半導体層とを備える太陽電池であって、前記半導体層が、一般式 $Zn_{1-z}C_zO$ （ただし、元素CはBe、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < z < 1$ である。）で表される酸化物を主成分とすることを特徴とする。上記第2の太陽電池では、窓層として機能する半導体層中の欠陥が少なく、窓層の禁制帯幅を自由に変えることができるため、変換効率が高い太陽電池が得られる。

【0025】上記第2の太陽電池では、前記元素CがMgであり、前記Zが $0 < z < 0.5$ の関係を満たすことが好ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

【0027】（実施形態1）実施形態1では、本発明の太陽電池について、一例を説明する。実施形態1では、

基板とは反対側から入射した光によって起電力を生じる太陽電池について、一例を説明する。

【0028】実施形態1の太陽電池について、図1に断面図を示す。図1を参照して、実施形態1の太陽電池10は、基板11と、基板11上に順次積層された下部電極膜12、半導体層13（第2の半導体層）、半導体層14（第1の半導体層）、上部電極膜15および反射防止膜16と、上部電極膜15上に形成された取り出し電極17とを含む。すなわち、半導体層14は、半導体層13よりも光入射側に配置されている。

【0029】基板11には、たとえばガラス、ステンレス、ポリイミド膜などを用いることができる。

【0030】下部電極膜12には、たとえばMoからなる金属膜を用いることができる。

【0031】半導体層13（第2の半導体層）は、光吸収層として機能する半導体層であり、p形の半導体層である。半導体層13は、半導体層14よりも裏面側に配置されている。半導体層13には、たとえば、Ib族元素、IIIb族元素およびVIb族元素を含む化合物半導体層を用いることができ、たとえば、 $CuInSe_2$ 、 $Cu(In, Ga)Se_2$ 、 $CuInS_2$ 、 $Cu(In, Ga)S_2$ などを用いることができる。なお、半導体層13は、半導体層14側の表面に、表面半導体層13aを備えていてもよい（以下の実施形態において同様である）。表面半導体層13aを備える太陽電池10aの断面図を、図2に示す。表面半導体層13aは、n形半導体層または高抵抗（抵抗率が $10^4 \Omega \cdot cm$ 以上）の半導体層である。高抵抗の半導体層としては、たとえば $CuIn_3Se_4$ や $Cu(In, Ga)_3Se_4$ が挙げられる。

【0032】半導体層14（第1の半導体層）は、半導体層13とともにpn接合を形成する層であり、窓層として機能する。半導体層14は、n形の半導体層である。半導体層14はCdを含まない（構成元素またはドーパントとして含まない）。半導体層14には、たとえば、Znを含む化合物を用いることができる。Znを含む化合物としては、たとえば、ZnとIIa族元素とを含む酸化物またはカルコゲン化合物、あるいは、ZnとIIb族元素とを含む酸化物あるいはカルコゲン化合物を用いることができる。具体的には、たとえば、一般式 $Zn_{1-x}A_xO$ （ただし、元素AはBe、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < x < 1$ である。）で表される酸化物を主成分（含有率が90wt%以上）とする化合物を用いることができる。この場合、元素Aの含有率は、0.1at%以上であることが好ましい。また、一般式 $Zn_{1-y}B_yO_{1.2y}$ （ただし、元素BはAl、GaおよびInから選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < y < 1$ である。）で表される酸化物を主成分（含有率が90wt%以上）とする化合物を用いてもよい。この場合、元素Bの含有率は、5at%以上であることが好ましい。

【0033】実施形態1の太陽電池10では、半導体層13の禁制帯幅 $E_{g2}$ と半導体層14の禁制帯幅 $E_{g1}$ とが、 $E_{g1} > E_{g2}$ の関係を満たす。また、半導体層13の電子親和力 $\chi_2$  (eV)と半導体層14の電子親和力 $\chi_1$  (eV)とが、 $0 \leq (\chi_2 - \chi_1) < 0.5$ の関係を満たす。

【0034】上部電極膜15は、透明導電膜であり、たとえば、ZnOにAlがドーパされたZnO:Alや、ITO (Indium Tin Oxide)を用いることができる。

【0035】反射防止膜16は、上部電極膜15の界面で入射光が反射することを防止する膜であり、上部電極膜15がITOやZnO:Alである場合には、たとえばMgF<sub>2</sub>を用いることができる。

【0036】取り出し電極17には、たとえばNiCr膜とAu膜とを積層した金属膜を用いることができる。

【0037】次に、太陽電池10の製造方法の一例について説明する。

【0038】まず、たとえばスパッタリング法や蒸着法によって、基板11上に下部電極膜12を形成する。その後、たとえば蒸着法やスパッタリング法によって、下部電極膜12上に半導体層13を形成する。その後、たとえば化学析出法やスパッタリング法によって、半導体層13上に半導体層14を形成する。その後、たとえばスパッタリング法によって、半導体層14上に上部電極膜15を形成する。その後、たとえば電子ビーム蒸着法によって、上部電極膜15上の一部に取り出し電極17を形成する。その後、たとえば蒸着法によって、上部電極膜15上に反射防止膜16を形成する。このようにして、太陽電池10を形成できる。なお、半導体層13の表面にn形半導体層または高抵抗の半導体層を形成する場合には、たとえば溶液浸漬法、蒸着法または気相拡散法で形成できる。

【0039】太陽電池10の一例について、バンド図を、図3に模式的に示す。なお、図3では、半導体層13がCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>であり、半導体層13の表面に、表面半導体層13aであるCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>が形成されている場合について示している。

【0040】次に、光吸収層である半導体層13にCI GS膜を用いた太陽電池を例にとって、太陽電池10の機能について説明する。

【0041】光吸収層にCI GS膜を用いた太陽電池の効率の向上にはCI GS膜の禁制帯幅の拡大が有効な方法であるが、CdSからなる窓層を備える従来の太陽電池において、CI GS膜の禁制帯幅を1.3 eV以上に広げると、理論とは逆に効率が低下する。この原因の一つとして、光吸収層であるCI GS膜と窓層であるCdS膜とのヘテロ接合における伝導帯のエネルギー差(オフセット)が指摘されている。ヘルベルホルツ(E. Herberholz)等は、CI GS膜中の原子数比

$\{Ga / (In + Ga)\} < 0.5$ の場合には、CdSの伝導帯とCI GSの伝導帯とのオフセットによるバンドの不連続がCdSの伝導帯が持ち上がって接合近傍で伝導帯が突出するスパイク状となり、原子数比 $\{Ga / (In + Ga)\} > 0.5$ ではCI GS膜の伝導帯が持ち上がってCdSの伝導帯とCI GSの伝導帯とで段差(とび)が生じるクリフ状となるモデルを提唱している(ソーラ エナジー マテリアルズ アンド ソーラ セルズ、Solar Energy Materials and Solar Cells、1997年発刊49巻3号227頁)。CdSとCI GSとのオフセットがスパイク状となるときのバンド図を図4(a)に、CdSとCI GSとのオフセットがクリフ状となるときのバンド図を図4(b)に示す。このモデルでは、伝導帯のバンド不連続がクリフ状となることによってヘテロ接合界面および界面近傍での再結合が増加し、変換効率が低下することが示唆されている。この現象と同様にCI GS膜の禁制帯幅が1.2 eV~1.3 eVである場合を考えると、窓層であるCdS膜をZnO膜に代えた場合には、ZnO膜とCI GS膜との伝導帯のバンド不連続は、CI GS膜の伝導帯が持ち上がるクリフ状となることが予想される。

【0042】このようなヘテロ接合の伝導帯のバンド不連続は、窓層の電子親和力と光吸収層であるCI GS膜との電子親和力との違いに起因する。一般に、禁制帯幅が異なるn形半導体とp形半導体について、それぞれの電子親和力を $\chi_n$ および $\chi_p$ とすると、 $\chi_n < \chi_p$ では、伝導帯の不連続はスパイク状となる。一方、 $\chi_n > \chi_p$ の場合は、伝導帯の不連続はクリフ状となる。ここで、Gaを含有しないCuInSe<sub>2</sub>膜とCdS膜の電子親和力の関係は、CdSの方が約0.2 eV~0.3 eV小さい値となっている。したがって、ヘテロ接合を形成するとCdS側にスパイクが生じる。しかしながら、Ga濃度が増加するにつれCI GSの電子親和力は小さくなる。したがって、あるGa濃度以上では、CdSの電子親和力より小さな値となり、ヘテロ接合を形成するとCI GS側にクリフが生じる。

【0043】また、窓層とCI GS膜のバンド不連続の形態も窓層とCI GS膜の電子親和力に支配される。ここで、窓層としてCdS膜とZnO膜を比較すると、ZnOの方がCdSより電子親和力が約0.4 eV大きいために、GaのないCuInSe<sub>2</sub>膜でもヘテロ接合を形成した場合には、クリフが生じて損失となる可能性がある。

【0044】さらに、窓層の電子親和力が光吸収層のそれより小さく、伝導帯にスパイクが生ずる場合は、伝導帯のエネルギー差が大きいため太陽電池の変換効率に影響を与える。CdSとCI GSのエネルギー差は約0.2 eV~0.3 eVであり、キャリア輸送の障壁にはほとんどならないが、たとえば、ZnSを窓層に用いると

CI GSとのエネルギー差は約1.6 eVあり、光励起されたキャリアの障壁となる。この場合はキャリアの輸送が妨げられるため、光電流がほとんど外部に取り出せなくなる。したがって、変換効率は低下する。このように、窓層と光吸収層の伝導帯にスパイクが生じる場合は、高効率を得られるエネルギー差(オフセット)の最適範囲があることがわかる。実施形態1の太陽電池は、上記最適範囲を考慮して半導体層13(光吸収層)および半導体層14(窓層)の電子親和力および禁制帯幅を規定している。したがって、実施形態1の太陽電池10では、半導体層13と半導体層14との接合界面におけるキャリアの再結合が少なくなる。

【0045】以上説明したように、上記実施形態1の太陽電池10によれば、窓層にCdSを用いず、かつ高効率である太陽電池が得られる。なお、上記実施形態では、第1の半導体層が第2の半導体層よりも光入射側に配置されている場合について説明したが、第1の半導体層が第2の半導体層よりも裏面側に配置されていてもよい。

【0046】(実施形態2)実施形態2では、本発明の太陽電池について、他の一例を説明する。

【0047】実施形態2の太陽電池20について、断面図を図5に示す。実施形態2の太陽電池20は、実施形態1の太陽電池10と比較して、半導体層21を備える点のみが異なるため重複する説明は省略する。

【0048】半導体層21(第3の半導体層)は、半導体層13と半導体層14との間に配置されている。半導体層21の禁制帯幅 $E_{g3}$ と半導体層13の禁制帯幅 $E_{g2}$ とは、 $E_{g3} > E_{g2}$ の関係を満たす。第3の半導体層としては、たとえば、ZnおよびIIIb族元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む酸化物、またはZnおよびIIIb族元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含むカルコゲン化合物を用いることができる。また、半導体層21として、 $SnO_2$ を用いてもよい。

【0049】なお、半導体層21の電子親和力 $\chi_3$ (eV)と半導体層13の電子親和力 $\chi_2$ とが、 $(\chi_2 - \chi_3) \geq 0.5$ の関係を満たすことが好ましい。また、半導体層21の膜厚は、50 nm以下であることが好ましい。半導体層21としては、たとえば、Zn(O, S)膜を用いることができる。ここで、Zn(O, S)とは、ZnとOとSからなる化合物であって、Zn-O結合とZn-S結合とを含む化合物を意味する。

【0050】太陽電池20は、実施形態1で説明した太陽電池10と同様の方法で製造できる。なお、半導体層21は、たとえば化学析出法や蒸着法によって形成できる。

【0051】上記実施形態2の太陽電池20によれば、窓層としてCdSを用いず、高効率な太陽電池が得られる。

【0052】(実施形態3)実施形態3では、本発明の

太陽電池について、その他の一例を説明する。

【0053】実施形態3の太陽電池30について、断面図を図6に示す。実施形態3の太陽電池30は、実施形態1の太陽電池10と比較して、絶縁層31を備える点のみが異なるため重複する説明は省略する。

【0054】絶縁層31の禁制帯幅 $E_{gns}$ と半導体層13の禁制帯幅 $E_{g2}$ とは、 $E_{gns} > E_{g2}$ の関係を満たす。絶縁層31としては、たとえば、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $MgF_2$ および $MgO$ から選ばれる少なくとも一つの絶縁物からなる絶縁層を用いることができる。

【0055】なお、絶縁層31の電子親和力 $\chi_{ns}$ と半導体層13の電子親和力 $\chi_2$ とは、 $(\chi_2 - \chi_{ns}) \geq 0.5$ の関係を満たすことが好ましい。また、絶縁層31の膜厚は50 nm以下であることが好ましい。

【0056】太陽電池30は、実施形態1で説明した太陽電池10と同様の方法で製造できる。なお、絶縁層31は、たとえばスパッタリング法や蒸着法によって形成できる。

【0057】上記実施形態3の太陽電池30によれば、窓層としてCdSを用いず、高効率な太陽電池が得られる。

【0058】

【実施例】(実施例1)実施例1では、実施形態1で説明した太陽電池10aについて、半導体層13の伝導帯と半導体層14の伝導帯とのオフセットを変化させたときの太陽電池特性を計算した一例を示す。計算に用いた太陽電池のバンド構造は、図3と同様である。

【0059】実施例1の計算では、光吸収層である半導体層13に禁制帯幅 $E_{g2}$ が1.2 eVで電子親和力が $\chi_2$ の $Cu(In, Ga)Se_2$ 膜(CIGS膜)を用いた。このCIGS膜の表面には、表面半導体層13aである $Cu(In, Ga)_2Se_3$ 層が形成されているとして計算した。また、窓層である半導体層14には、ZnOと略等しい禁制帯幅(約3.2 eV)を有し、電子親和力が $\chi_1$ である半導体層を用いた。各々の膜厚はCIGSが2  $\mu m$ 、表面半導体層である $Cu(In, Ga)_2Se_3$ 層が20 nm、窓層が0.1  $\mu m$ である。

【0060】そして、半導体層13の伝導帯と半導体層14の伝導帯とのオフセット( $\chi_2 - \chi_1$ )の影響を調べるため、半導体層13と半導体層14の電子親和力の差を変化させて太陽電池特性の計算を行った。なお、計算では、表面半導体層13aである $Cu(In, Ga)_2Se_3$ 層と半導体層14との界面に、欠陥を仮定し、欠陥において再結合が生じるようにした。

【0061】計算結果を図7および図8に示す。図7の(a)は短絡電流密度( $J_{sc}$ )、(b)は開放端電圧( $V_{oc}$ )、図8の(a)は曲線因子(FF)、(b)は変換効率(Efficiency)を示している。

【0062】まず、伝導帯のオフセット(Conduc

tion Band Offset) が負、つまり、窓層の電子親和力がCI GS 膜の電子親和力よりも大きい場合に注目すると、 $J_{sc}$  はオフセットが負に大きくなるにつれ徐々に減少するが、その減少率は小さい。これに対して、 $V_{oc}$  と  $FF$  はオフセットが負に大きくなると急激に減少する。これは、オフセットが負になると、注入されたキャリアが窓層と光吸収層との界面に留まる時間が長くなり、界面に存在する欠陥を介した再結合が増大するためである。次に、オフセットが正、つまり窓層の電子親和力が光吸収層の電子親和力よりも小さい場合は、オフセットの増加に伴い  $V_{oc}$  は若干減少する。これに対し、 $J_{sc}$  と  $FF$  はオフセットが  $0.5 \text{ eV}$  以上になると急激に減少する。これは、オフセットが  $0.5 \text{ eV}$  以上になると、窓層が光励起された電子輸送の障壁となり、電子が流れなくなるためである。以上のことから、窓層の伝導帯と光吸収層の伝導帯とのオフセットを  $0.5 \text{ eV}$  以下とすることによって、特性が高い太陽電池が得られることがわかる。

【0063】ここで、実際の窓層材料とCI GS 膜の伝導帯のオフセットを検討する。窓層にCd S 膜を用いた場合は、オフセットは  $0.2 \text{ eV} \sim 0.3 \text{ eV}$  であり、高い変換効率が得られる範囲内である。これに対し、窓層にZn O を用いた場合は、オフセットは約  $-0.2 \text{ eV}$  となり、Cd S を用いた場合の約70%に低下することがわかる。

【0064】ここで、重要となるのは、光吸収層の電子親和力や窓層の電子親和力の絶対値ではなくて、その差である。したがって、高い変換効率の太陽電池を構成するには、電子親和力が  $x_2(\text{eV})$  である光吸収層に対しては、 $0 \leq (x_2 - x_1) < 0.5$  (好ましくは、 $0 \leq (x_2 - x_1) < 0.4$ ) の関係を満たす電子親和力  $x_1$  を有する窓層を選択する必要がある。たとえば、CI GS 膜のGa 濃度を変化させると禁制帯幅が増大し、かつ電子親和力が減少する。したがって、太陽光を最も効率的に電気エネルギーに変換する禁制帯幅を有するCI GS 膜に対しても電子親和力差が  $0 \text{ eV} \sim 0.5 \text{ eV}$  以内である窓層を用いることによって高効率の太陽電池が得られる。

【0065】なお、ここでは、光吸収層となるp 形半導体として、表面にn 形Cu (In, Ga) <sub>2</sub>Se<sub>3</sub> が薄く形成されたCI GS 膜を仮定したが、n 形CI GS 膜によって被覆されたp 形CI GS 膜、または表面が高抵抗Cu (In, Ga) S<sub>2</sub> 層で覆われたp 形CI GS 膜を用いた場合でも同様な結果が得られた。

【0066】(実施例2) 実施例2 では、まず、半導体層14 (窓層) となるZn <sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜の作製法および特性について述べる。Zn <sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜はZn O ターゲットとMg O ターゲットの2 元同時スパッタで形成した。Zn とMg の組成比は、2 つのターゲットへ印加する高周波パワーを変化させることによって制御した。作

製したZn <sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜のX 線回折測定から、X が0.3 (Zn <sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>O) まではc 軸に強く配向した単一相であり、X が0.5 (Zn <sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>O) までは、Zn O の構造を基本とした回折が強く観測された。電子デバイスを構成する場合、一般に、単一相の半導体あるいは誘電体を用いた方が、電流あるいは電圧ロスが少ないため有利である。したがって、電子デバイスにZn <sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜を用いる場合の組成比としては、 $0 < X < 0.5$  の範囲が好ましい。

【0067】次に、組成比の異なるZn <sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜の透過率を測定することによって、光吸収係数と光子エネルギーとの関係を算出した。算出した結果を、図9 に示す。図9 において、 $\nu$  は入射光の振動数を表し、 $\alpha$  は光吸収係数を表す。各組成比における膜についてプロットしたデータの外挿線から、光学バンドギャップを求めることができる。Zn O の光学バンドギャップは約  $3.24 \text{ eV}$  であり、Mg の含有率が増加するにつれ光学バンドギャップが拡大する。バンドギャップの拡大により電子親和力が小さくなることから、Mg の含有率を変化させることによって電子親和力を制御できることがわかる。

【0068】そこで、Zn <sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜のMg 含有率を変化させたときの、CI GS 膜の電子親和力とZn <sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜の電子親和力との差の変化を計算した。計算結果を図10 に示す。計算は、以下のように行った。まず、光電子分光分析法(XPS) を用いて、Zn <sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜とCI GS 膜のそれぞれについて、膜のコアレベルと価電子帯の最大(Valence Band Maximum) との差( $E_{\text{val}}^{\text{max}}$ ) を測定した。次に、測定結果から、Zn <sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜とCI GS 膜とのコアレベルの差( $\Delta E_c$ ) を求めた。これらの値を以下の式(1) に適用することによって、Zn <sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜とCI GS 膜との価電子帯のレベル差 $\Delta E_v$  (Valence Band Offset) が求められる。次に、以下の式(2) によって、Zn <sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜とCI GS 膜との電子親和力の差 $\Delta E_e$  が求められる。なお、Zn <sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜のバンドギャップ $E_g$  (Zn Mg O) とCI GS 膜のバンドギャップ $E_g$  (CI GS) とは、光透過特性または反射特性や、入射光の波長に対する太陽電池の量子効率の変化から測定できる。

$$(1) \quad \Delta E_v = E_{\text{val}}^{\text{max}}(\text{CI GS}) - E_{\text{val}}^{\text{max}}(\text{Zn Mg O}) - \Delta E_c$$

$$(2) \quad \Delta E_e = E_g(\text{Zn Mg O}) - E_g(\text{CI GS}) - \Delta E_v$$

なお、ここでは、XPS 測定を用いた電子親和力の差の計算方法を示したが、紫外線による光電子分光分析法(UPS) を用いても計算することができる。UPS 法を用いる場合には、伝導帯レベルを測定できるため、電子親和力の差を直接計算することができる。

【0069】次に、Mg の含有率を変化させた時の太陽

電池の特性を調べた。

【0070】実施例2では、実施形態2の太陽電池20を実際に作製した一例について述べる。なお、実施例2の太陽電池は、半導体層13の表面に、表面半導体層13aとして、Cdを含有させたCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>層を有する。また、実施例2の太陽電池では、半導体層14(窓層)としてZn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O膜を用いた。

【0071】実施例2では、まず、ガラス基板上にMo電極膜を形成し、その上に半導体層13(光吸収層)となるCu(In<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>)Se<sub>2</sub>(CI GS)膜を形成した。Mo膜およびCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜は、以下の方法で作成した(Japanese Journal of Applied Physics、1995年、34巻、L1141参照)。まず、Mo膜はArガス雰囲気中のスパッタリング法で形成した。膜厚は約1μmであった。次に、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜は、3段階蒸着法で形成した。まず、第1段階として、Mo膜の上に基板温度350℃にて(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>膜を形成し、次に、第2段階として、基板温度500℃以上に昇温してCu、Seを蒸着してCu過剰組成のCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜を形成した。最後に、第3段階として、基板温度を保持したまま、In、GaおよびSeを同時に蒸着して少し(In,Ga)が過剰な組成のCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜を形成した。Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜の膜厚は約2μmであった。

【0072】次に、上記CI GS膜を硝酸カドミウムとアンモニアの水溶液中に浸して、CI GS膜の表面に、CdをドーブしたCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>からなる表面半導体層を形成した。次に、半導体層13上に、半導体層21(バッファ層)となるZn(O,S)膜(膜厚10nm)を化学析出法によって形成した。このZn(O,S)バッファ層の電子親和力はCI GS膜の電子親和力より0.5eV以上小さく、Zn(O,S)膜の伝導帯レベルがCI GS膜の伝導帯レベルより高いエネルギー位置にある。

【0073】その後、Zn(O,S)膜の上に半導体層14(窓層)として、Mgの含有率が異なるZn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O膜(膜厚0.1μm)を形成した。Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O膜は、前述の方法で形成した。その後、半導体層14上に、上部電極膜15としてITO膜(膜厚0.1μm)をスパッタリング法によって形成した。さらに、上部電極膜15上に、取り出し電極17と反射防止膜16であるMgF<sub>2</sub>(膜厚0.12μm)を電子ビーム蒸着によって形成した。このようにして、太陽電池20を作製した。

【0074】Xが0.03であるZn<sub>0.97</sub>Mg<sub>0.03</sub>O膜を窓層に用いたときの電流-電圧特性を図11に示す。このとき、変換効率として16.0%が得られた。この値はCdS膜を窓層に用いた太陽電池の効率と同程度である。次に、Mgの含有率に対する変換効率の変化を図

12に示す。Mgを添加すると、ZnOのみを用いた太陽電池の効率より約30%向上している。ここで用いたZnO膜の電子親和力 $\chi_1$ (eV)とCI GS膜の電子親和力 $\chi_2$ (eV)との差( $\chi_2 - \chi_1$ )は約-0.1(eV)であり、窓層ZnOの伝導帯レベルが低いため、ZnO/Zn(O,S)の界面において再結合が増大する。したがって、太陽電池の変換効率は低下している。これに対し、Mgを添加すると図9に示すようにバンドギャップが増大し、かつ電子親和力が減少するため、CI GS膜とのオフセット( $\chi_2 - \chi_1$ )が正となり、界面再結合速度が減少し、変換効率が向上する。実施例2の太陽電池では、Mgの含有率を0.2付近まで増加させても効率はほとんど変わらない。これは、オフセット( $\chi_2 - \chi_1$ )の値が0.5eV以下の範囲内であるためと考えられる。このように、電子親和力を制御できるZn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O膜を窓層に用いることによって、太陽電池の変換効率を向上できることがわかった。

【0075】なお、実施例2では、Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O膜をZnOとMgOの2元同時スパッタリング法によって形成したが、あらかじめ任意のMgOを添加した(ZnO+MgO)の焼結体ターゲットを用いてもZn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O膜が形成できる。さらに、Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>OにZnOの結晶構造を変化させない少量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の不純物を添加しても同様な効果が得られる。また、ここでは、電子親和力の小さい半導体層21(バッファ層)として、高抵抗n形半導体であるZn(O,S)膜を用いたが、CI GS膜とのオフセットが1.3eV以上のZnS膜等を用いても同様な効果が得られる。また、ここでは、Cdをドーブしてp形CI GS膜表面に極薄いn形の表面半導体層を形成しているが、この表面半導体層を形成していない場合でも、ZnO膜を用いる従来の太陽電池よりも、窓層としてZn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O膜を用いる本実施例の太陽電池の方が、高効率となる。

【0076】(実施例3) 実施例3では、実施形態1の太陽電池10aについて作製した一例について述べる。実施例3では、基板11としてガラス基板、下部電極膜12としてMo膜、半導体層13(光吸収層)としてCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>、半導体層14(窓層)として、電子親和力が異なるZn<sub>1-x</sub>Al<sub>2-2x</sub>O<sub>3+2x</sub>膜(0<Y<1)、上部電極膜15としてITO、反射防止膜16としてMgF<sub>2</sub>を用いた。なお、半導体層13の表面には、表面半導体層13aとして、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>を形成した。

【0077】実施例3の太陽電池では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方がZnOよりも電子親和力が小さいことから、ZnO膜にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することによって電子親和力を制御できることが予想できる。Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>2-2x</sub>O<sub>3+2x</sub>膜はZnOターゲットとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ターゲットの2元同時スパッタで形成した。ZnとAlとの組成比は、2つのターゲットへ印加する高周波パワーによって制御した。Al含有率



に対する太陽電池の変換効率の変化を、図13に示す。図の縦軸の変換効率は、ZnOを用いた時の変換効率で規格化してある。Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>2x</sub>O<sub>3-2x</sub>膜中の原子数比 { Al / ( Zn + Al ) } の値が0.1までのときは、Alを添加していないZnO膜を用いた場合よりも変換効率が低下している。これは、少量のAlを添加することによりZn<sub>1-x</sub>Al<sub>2x</sub>O<sub>3-2x</sub>膜が低抵抗化して、漏れ電流が流れるためと考えられる。次に、Al / ( Zn + Al ) の値が0.2から0.7までは効率が向上し、ほぼ一定の値となっている。これは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量が増加することにより膜の電子親和力がCI GS膜のそれより小さくなるためである。次に、Al / ( Zn + Al ) の値が0.7以上では、効率が急激に低下している。これは、Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>2x</sub>O<sub>3-2x</sub>膜の電子親和力 $\chi_1$ とCI GS膜の電子親和力 $\chi_2$ との差(  $\chi_2 - \chi_1$  )が0.5 eV以上となり、Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>2x</sub>O<sub>3-2x</sub>膜が障壁となるため、CI GS膜で光励起されたキャリアが流れなくなることによって考えられる。このように、Alの含有率を変化させることによって、Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>2x</sub>O<sub>3-2x</sub>膜の電子親和力が制御でき、Al / ( Zn + Al ) の値が0.2~0.7の範囲内で変換効率が改善できることがわかった。

【0078】なお、CI GS膜中の原子数比( Ga / ( In + Ga ) )を変化させることによってCI GS膜の電子親和力が変化することから、変換効率が向上するAlの組成比の範囲は変化する。また、実施例3では、窓層としてZn<sub>1-x</sub>Al<sub>2x</sub>O<sub>3-2x</sub>膜を用いたが、Alの代わりにIIIb族元素を用いたZn<sub>1-x</sub>Ga<sub>2x</sub>O<sub>3-2x</sub>( 0 < Y < 1 ) 等でも同様な効果が得られる。ただし、変換効率の向上に最適なIIIb族元素の組成比の範囲は、用いる元素によって異なる。

【0079】( 実施例4 ) 実施例4では、実施形態3の太陽電池30について作製した一例について説明する。実施例4の太陽電池では、基板11としてガラス基板、下部電極膜12としてMo膜、半導体層13としてCu( In, Ga ) Se<sub>2</sub>、半導体層14( 窓層 ) としてZn<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O膜、上部電極膜15としてITO、反射防止膜16としてMgF<sub>2</sub>、絶縁層31( バッファ層 ) としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を用いた。なお、半導体層13の表面には、表面半導体層13aとして、Cdを含有させたCu( In, Ga ) Se<sub>2</sub>を形成した。

【0080】ここで、半導体層14( 窓層 ) の電子親和力 $\chi_1$ と半導体層13( 光吸収層 ) の電子親和力 $\chi_2$ との差(  $\chi_2 - \chi_1$  )は、0~0.5 eVの範囲内である。また、絶縁層31の電子親和力 $\chi_{ins}$ ( eV ) と電子親和力 $\chi_2$ ( eV ) とは、(  $\chi_2 - \chi_{ins}$  ) ≥ 0.5 ( eV ) の関係を満たす。各々の作製法は実施例2と同様である。なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は電子ビーム蒸着によってCI GS膜上に形成した。

【0081】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚を変えた時の、太陽電池の

変換効率の変化について、図14に示す。ここで、縦軸の効率は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚が0の時( Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜がない時 ) の効率で規格化してある。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚が10 nm程度で効率が最高となり、膜厚の増加により効率が減少し、50 nm以上では出力が大きく低下した。この理由について以下に述べる。まず、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚が10 nmよりも小さくなるときは、CI GS膜を覆うAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の被覆率が低く、部分的にCI GS膜表面にZn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O膜を形成する際の飛翔加速粒子あるいはイオン化したガス分子の衝突によるスパッタリングダメージが生じ、CI GS膜界面の欠陥密度が増加し、変換効率が減少すると考えられる。

【0082】次に、絶縁層の膜厚が10 nmよりも大きくなると変換効率が低下し、50 nm以上で急激に低下する理由について述べる。電子親和力が小さい絶縁体層Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCI GS膜とZn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O膜とで形成されるpn接合の障壁となる。しかし、膜厚が薄いと光キャリアはこの障壁をトンネルしてn形の窓層へと流れる。これに対し、膜厚が増加すると障壁の厚さが増すことによりトンネル電流が極端に減少し、効率が低下する。したがって、電子親和力がCI GSの電子親和力よりも0.5 eV以上小さい絶縁層をバッファ層として用いる場合は、膜厚は50 nm以下が好ましく、また、最適な膜厚範囲が存在する。

【0083】なお、絶縁層の代わりに、実施例2で述べた高抵抗の半導体層( 電子親和力が光吸収層の電子親和力よりも0.5 eV以上大きい半導体層 ) を用いても、同様の結果が得られる。また、絶縁層として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の代わりにGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>等を用いても同様な結果が得られる。

【0084】( 実施例5 ) 実施例5では、実施形態2で説明した太陽電池20について、その他の一例を説明する。実施例5では、半導体層14( 窓層 ) を固定し、半導体層13( 光吸収層 ) の電子親和力を変化させた場合の、太陽電池の変換効率の変化について測定した。実施例5の太陽電池では、基板11としてガラス基板、下部電極膜12としてMo膜、半導体層13としてSを固溶させたCuIn( Se<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> )<sub>2</sub>膜( 0 ≤ X ≤ 1 ) 、半導体層14( 窓層 ) として、Zn<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O膜、上部電極膜15としてITO、反射防止膜16としてMgF<sub>2</sub>、半導体層21( バッファ層 ) としてZnS膜( 膜厚10 nm ) を用いた。なお、半導体層13の表面には、表面半導体層13aとして、Cdを含有させたCuIn( Se<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> )<sub>2</sub>膜を形成した。

【0085】CuInS<sub>2</sub>はCuInSe<sub>2</sub>に比べ電子親和力が約0.4 eVほど小さい。したがって、Sの固溶率Xを変化させることによって、半導体層13の電子親和力が変化する。Sの固溶率Xに対する変換効率の変化を、図15に示す。縦軸の変換効率は、CuInSe<sub>2</sub>膜( X = 0 ) を用いた時の変換効率で規格化した値であ

る。

【0086】図15に示すように、Sの固溶率Xが0～0.8である間は、変換効率はほとんど変化しないが、 $X > 0.8$ 以上では効率が減少する。これは以下の理由による。 $\text{CuInSe}_2$ に対して窓層 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 膜の電子親和力は約0.3eV小さい。したがって、Xが0.8以下の場合には、窓層の電子親和力と光吸収層の電子親和力とは、高い変換効率が得られる本発明の太陽電池の条件を満たす。一方、Sの固溶率Xが大きくなると、 $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 膜の電子親和力が減少する。この時、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の電子親和力 $\chi_1$ (eV)と $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ の電子親和力 $\chi_2$ (eV)とが、 $0 \leq \chi_2 - \chi_1 < 0.5$ の関係を満たす範囲では効率は変化しない。しかし、Sの固溶率Xがさらに増加すると、 $(\chi_2 - \chi_1) < 0$ (eV)となり、界面再結合の影響を強く受けて効率が低下する。実施例1および2からもわかるように、光吸収層の電子親和力が小さくなった場合には、それに適した電子親和力を有する窓層を形成する必要がある。このように、窓層として、電子親和力が制御できる $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 膜を用いることが好ましい。

【0087】なお、ここでは、光吸収層として $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 膜を用いたが、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 膜( $0 \leq X \leq 1$ )でも同様な結果が得られる。この場合、 $\text{CuGaSe}_2$ の電子親和力は $\text{CuInSe}_2$ のそれより約0.6eV小さいことから、Ga固溶率Xにより電子親和力は大きく変化する。ただし、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 膜のXが変化しても、それに適した電子親和力を有する窓層を適用することにより高い変換効率が得られる。また、同様に $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ 膜において、電子親和力は、Gaの固溶率XとSの固溶率Yとによって変化するが、それに適した電子親和力を有する窓層を用意することによって変換効率が低い太陽電池が得られる。さらに、Gaの固溶率やSの固溶率が膜厚方向に変化しているグレーデッド形の光吸収層においても、空乏層内にある光吸収層の電子親和力と比較して、電子親和力が0.5eV小さい窓層を用いることによって、同様に高い変換効率が得られる。

【0088】以上、本発明の実施形態について例を挙げたが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0089】たとえば、上記実施形態では、基板と反対側から入射した光によって発電する太陽電池を示したが、基板側から入射した光によって発電する太陽電池でもよい。

【0090】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の第1の太陽電池によれば、第1の半導体層(窓層)と第2の半導体層(光吸収層)について禁制帯幅および電子親和力の

関係を規定することによって、高い変換効率の太陽電池が得られる。これは、前記範囲内の電子親和力を有する窓層を用いることにより、接合界面での再結合を抑制でき、かつ光キャリアの障壁とならない窓層及び光吸収層を提供できることによる。さらに、上記第1の太陽電池によれば、窓層としてCdSを用いず、かつ変換効率が低い太陽電池が得られる。

【0091】また、本発明の第2の太陽電池では、窓層が一般式 $\text{Zn}_{1-x}\text{C}_x\text{O}$ (ただし、元素CはBe、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < x < 1$ である。)で表される酸化物を主成分としているため、窓層の欠陥が少なく、窓層のバンドギャップおよび電子親和力を自由に変えることができる。したがって、変換効率が低い太陽電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池について、一例を示す断面図である。

【図2】本発明の太陽電池について、他の一例を示す断面図である。

【図3】図1に示した太陽電池について、バンド図の一例を示す模式図である。

【図4】従来の太陽電池について、バンド図の一例を示す模式図である。

【図5】本発明の太陽電池について、その他の一例を示す断面図である。

【図6】本発明の太陽電池について、さらにその他の一例を示す断面図である。

【図7】本発明の太陽電池の一例について、(a)短絡電流密度、および(b)開放電圧を示すグラフである。

【図8】本発明の太陽電池の一例について、(a)曲線因子、および(b)変換効率を示すグラフである。

【図9】組成比の異なる $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 膜について、光吸収係数と光子エネルギーとの関係を示すグラフである。

【図10】 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 膜のMg含有率を変化させたときの、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 膜の電子親和力とCdS膜の電子親和力との差の変化を示すグラフである。

【図11】本発明の太陽電池の一例について、電流-電圧特性を示すグラフである。

【図12】 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 膜のMg含有率の変化に対する変換効率の変化を示すグラフである。

【図13】 $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_{2x}\text{O}_{1-x}$ 膜中のYの値を変化させたときの、規格化変換効率の変化を示すグラフである。

【図14】バッファ層である $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の膜厚を変化させたときの、規格化変換効率の変化を示すグラフである。

【図15】光吸収層である $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 膜の固溶率Xを変化させたときの、規格化変換効率の

化を示すグラフである。

【符号の説明】

10、10a、20、30 太陽電池

11 基板

12 下部電極膜

13 半導体層(第2の半導体層)

13a 表面半導体層

14 半導体層(第1の半導体層)

15 上部電極膜

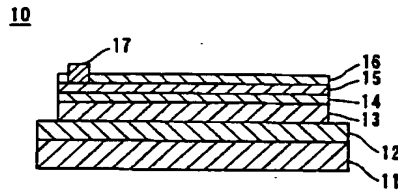
16 反射防止膜

17 取り出し電極

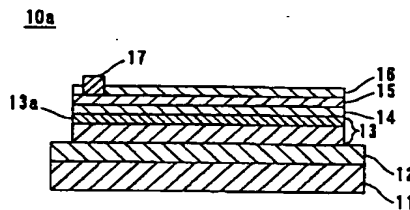
21 半導体層

31 絶縁層

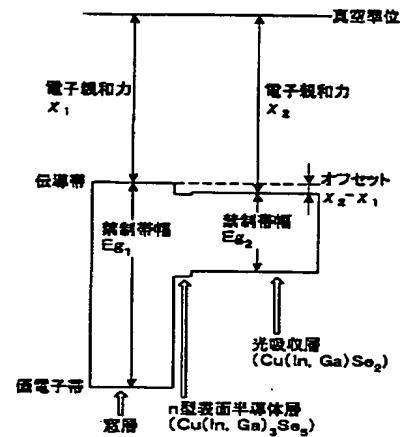
【図1】



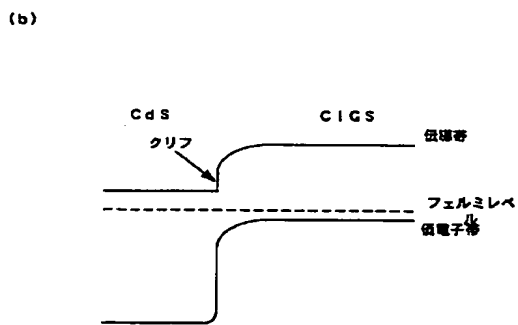
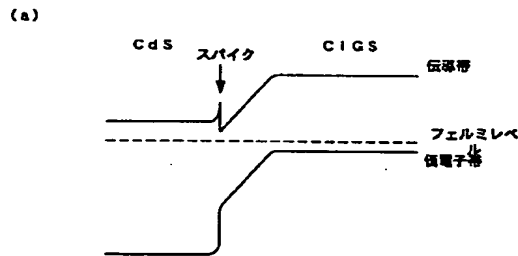
【図2】



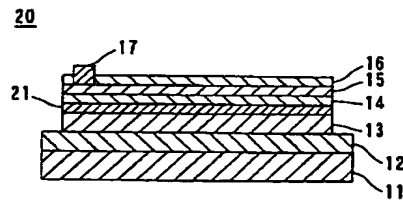
【図3】



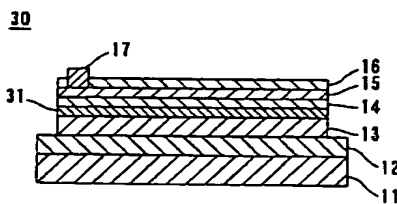
【図4】



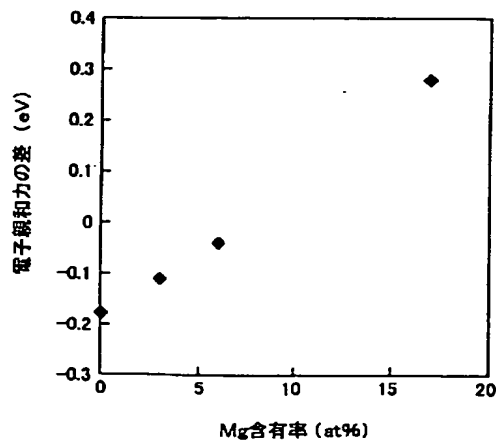
【図5】



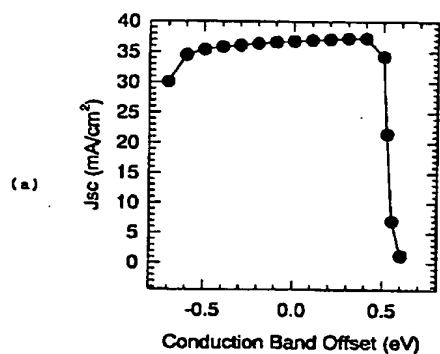
【図6】



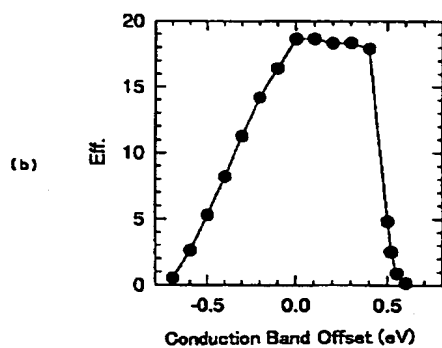
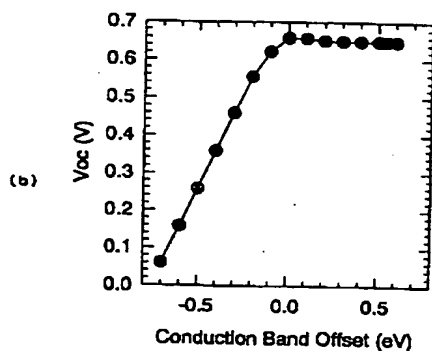
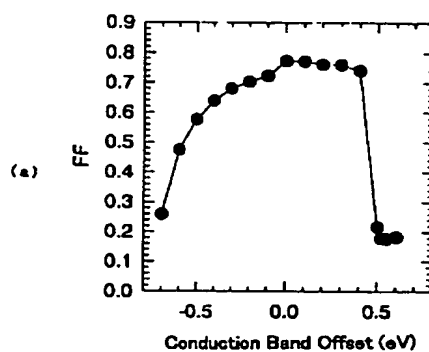
【図10】



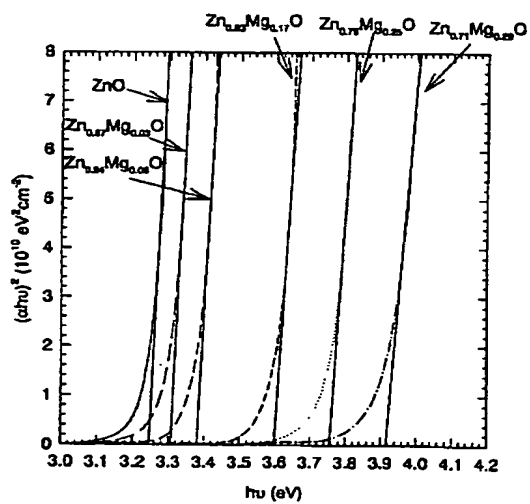
【図7】



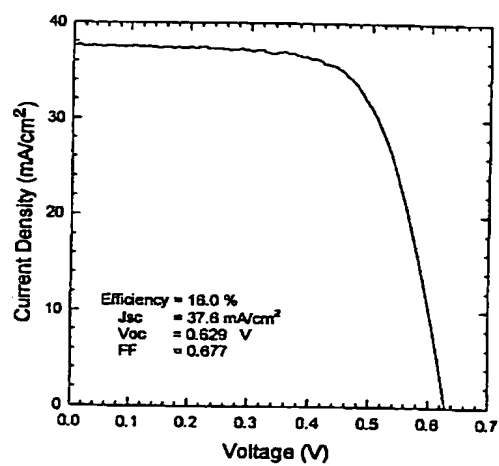
【図8】



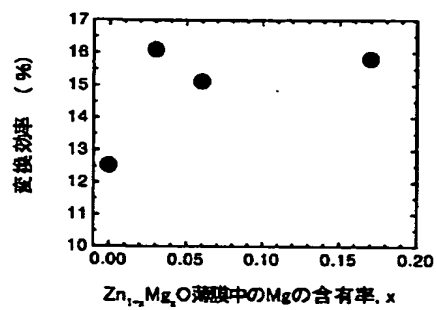
【図9】



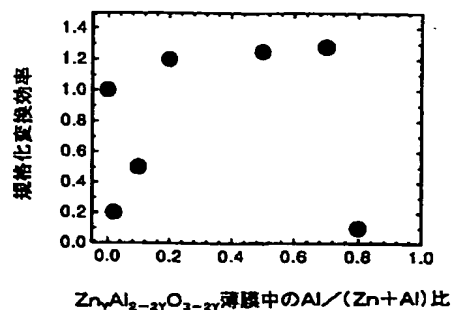
【図11】



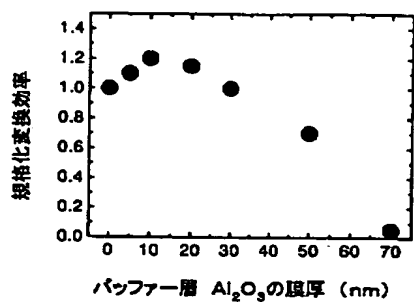
【図12】



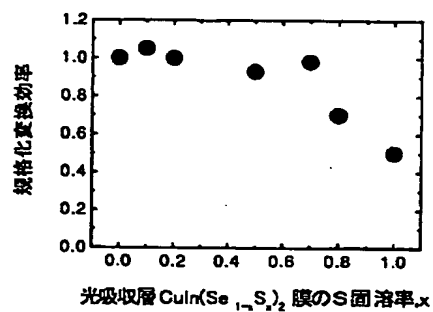
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 林 茂生

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA07 AA10 DA03 DA11